

DERWENT-ACC- 1980-13645C
NO:

DERWENT- 198008
WEEK:

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Oxide catalyst for catalytic combustion of hydrogen - comprises cobalt-nickel
binary type mixed oxide for low temp. combustion

PATENT-ASSIGNEE: AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY[AGEN]

PRIORITY-DATA: 1978JP-0076151 (June 22, 1978)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 55003820</u>	A January 11, 1980	N/A	000	N/A N/A
JP 80046217	B November 21, 1980	N/A	000	

INT-CL (IPC): B01J023/74, C01B005/00 , F23D013/18

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 55003820A

BASIC-ABSTRACT:

The oxide catalyst is Co-Ni type two elements (binary) mixed oxide (the atomic fraction of Co is 20-80%). The catalyst burns the H₂ at ≤400 degrees C.

Since the energy at which hydrogen catches fire is 1/10 of those of common hydrocarbon fuels, and the combustion rate of hydrogen is 10 times as great as those of the common hydrocarbon fuels, it is difficult to burn hydrogen safely as well as cleanly. (when it is pre-mixed with air and flamed, back fire often occurs, and when it is flamed without being mixed with air, it produces great amts. of nitrogen oxides). By using the catalyst, hydrogen can be burned or easily, at lower temp., and more safely than conventional hydrocarbon fuels.

TITLE- OXIDE CATALYST CATALYST COMBUST HYDROGEN COMPRISE COBALT
TERMS: NICKEL BINARY TYPE MIX OXIDE LOW TEMPERATURE COMBUST

DERWENT-CLASS: E36 H06 J04 Q73

CPI-CODES: E35-V; E35-W; H06-C01A; J04-E04; N02-B01; N02-C;

CHEMICAL- Chemical Indexing M3 *01* Fragmentation Code A428 A940 C730 C108 C803
CODES: C802 C807 C805 C804 C801 C550 A400 A427 Q421 M781 R032 R035 R036 M411
M902

PAT-NO: JP355003820A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 55003820 A
TITLE: OXIDE CATALYST FOR CATALYTIC COMBUSTION OF HYDROGEN
PUBN-DATE: January 11, 1980

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HARUTA, MASAKI	
SANO, HIROSHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AGENCY OF IND SCIENCE & N/A TECHNOL	

APPL-NO: JP53076151
APPL-DATE: June 22, 1978

INT-CL (IPC): B01J023/74 , C01B005/00 , F23D013/18

US-CL-CURRENT: 502/337

ABSTRACT:

PURPOSE: To enhance the efficiency of combustion by saving energy necessary for the preheating of catalyst by obtaining an oxide catalyst combustible at a comparatively low temperature of less than 400° C without causing hydrogen to take place a flame combustion.

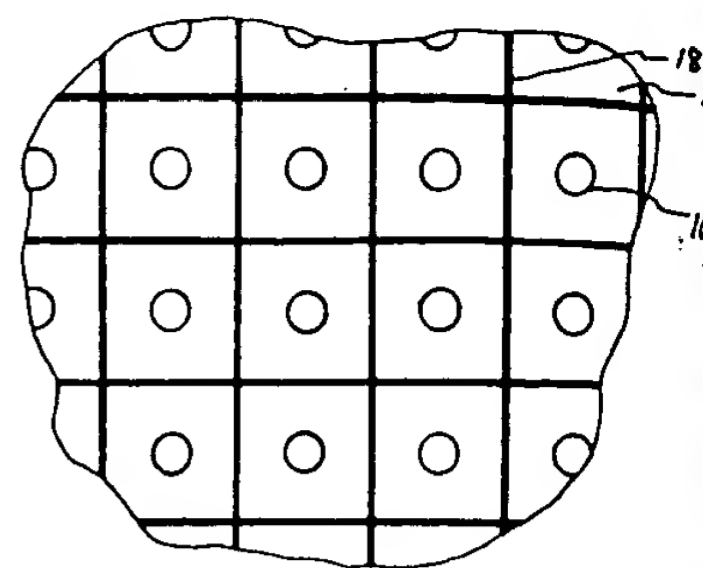
CONSTITUTION: A mixed aqueous solution containing water-soluble salts, e.g., the nitrates, sulfates, chlorides, etc., of cobalt and nickel, is neutralized by an alkali hydroxide, aqueous ammonia, or an alkali carbonate to cause the coprecipitation of cobalt and nickel. The mixed hydroxides or carbonates, adjusted so as to contain 20 to 80 atom% cobalt, are washed sufficiently, dried, and then baked at 400°C in the presence of air to obtain a binary mixed oxide catalyst.

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio

(54) **TRAY TYPE VAPOR-LIQUID CONTACTOR**
 (11) 55-3819 (A) (43) 11.1.1980 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-76129 (22) 23.6.1978
 (71) MITSUBISHI JUKOGYO K.K. (72) MAMORU TAMAI(3)
 (51) Int. Cl.³. B01D3/18, B01D53/18, B63J5/00

PURPOSE: To obtain good separation performance by keeping the same vapor-liquid contacting condition as at the time of horizontal operation even during rolling or inclined operation by eliminating the distribution of liquid depth on tray by providing partition plates around tray caps on tray.

CONSTITUTION: In a vapor-liquid contactor provided in plant for the liquefaction of natural gas, etc., on a marine floating type structure, the distribution of liquid depth on the tray 2 is smoothed by the partition plate 18 provided around the tray cap 10 on the tray 2; that is, liquid overflows each of the partition plates 18, so that the shallowing of liquid depth can be prevented even at places where liquid level becomes higher by a damming effect. Also, the pushing-back of liquid on the tray 2 toward the left direction by the plate 18 can be prevented, so that no places where liquid depth becomes extremely deeper are produced and also no weaving phenomenon takes place. Thus, good separation performance can be obtained in the same way as in the horizontal operation even during rolling.



(54) **OXIDE CATALYST FOR CATALYTIC COMBUSTION OF HYDROGEN**

(11) 55-3820 (A) (43) 11.1.1980 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-76151 (22) 22.6.1978
 (71) KOGYO GIJUTSUIN JAPAN (72) MASAKI HARUTA(1)
 (51) Int. Cl.³. B01J23/74//C01B5/00, F23D13/18

PURPOSE: To enhance the efficiency of combustion by saving energy necessary for the preheating of catalyst by obtaining an oxide catalyst combustible at a comparatively low temperature of less than 400°C without causing hydrogen to take place a flame combustion.

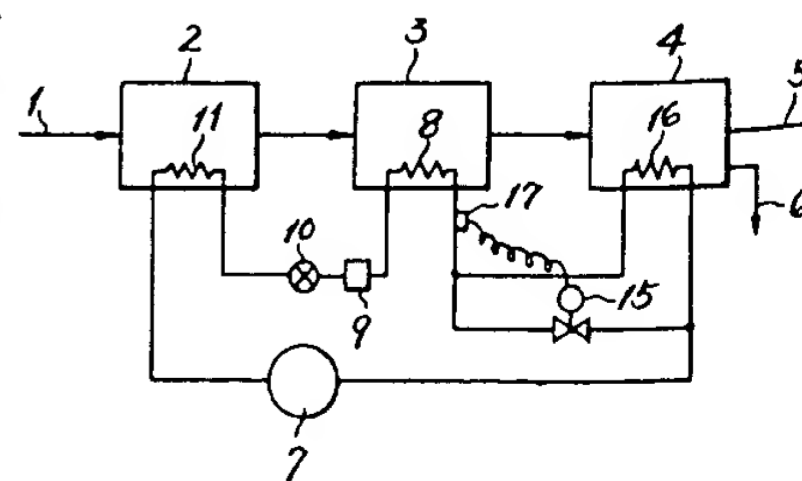
CONSTITUTION: A mixed aqueous solution containing water-soluble salts, e.g., the nitrates, sulfates, chlorides, etc., of cobalt and nickel, is neutralized by an alkali hydroxide, aqueous ammonia, or an alkali carbonate to cause the coprecipitation of cobalt and nickel. The mixed hydroxides or carbonates, adjusted so as to contain 20 to 80 atom% cobalt, are washed sufficiently, dried, and then baked at 400°C in the presence of air to obtain a binary mixed oxide catalyst.

(54) **DEHYDRATING TREATMENT APPARATUS FOR SLUDGE**

(11) 55-3821 (A) (43) 11.1.1980 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-76190 (22) 22.6.1978
 (71) MITSUBISHI DENKI K.K. (72) TOSHIICHI HONDA
 (51) Int. Cl.³. C02F11/20, F28D7/00

PURPOSE: To effectively utilize energy by enhancing the dehydrating property of sludge making part of heat on the high temperature side of refrigerator absorb into sludge at heat exchanger provided at a freezing and thawing sludge dehydrator.

CONSTITUTION: Sludge is sent to the freezing portion through the leading-in pipe 1 for freezing, then sent to the thawing portion 3 for thawing, then sent to the dehydration portion 4 for dehydration, and lastly discharged through the outlet 5 for the cake and through the exhaust port 6 for the separated liquid. In this case, the inside of the dehydrating portion 4 is provided with the sludge heat exchanger 16 into which part of a high-temperature medium from the compressor 7 is introduced, and its heat quantity is made to absorb in sludge in order to lower the moisture content of dehydrated sludge.



⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—3820

⑤Int. Cl.³
B 01 J 23/74
// C 01 B 5/00
F 23 D 13/18

識別記号

庁内整理番号
7624—4G
7059—4G
6689—3K

⑬公開 昭和55年(1980)1月11日

発明の数 1
審査請求 有

(全 3 頁)

⑭水素の接触燃焼用酸化物触媒

⑮特 願 昭53—76151

⑯出 願 昭53(1978)6月22日

特許法第30条第1項適用 昭和53年3月10日
発行「日本化学会第37春委年会1978年講演予
稿集 I」に発表

⑰発 明 者 春田正毅

池田市五月丘3丁目4—13

⑱発 明 者 佐野寛

豊中市待兼山町13—10

⑲出 願 人 工業技術院長

⑳指定代理人 工業技術院大阪工業技術試験所
長

明 細 書

1. 発明の名称

水素の接触燃焼用酸化物触媒

2. 特許請求の範囲

水素を炎燃焼に至らしめないで、400℃
以下の温度で燃焼させることのできる Co—Ni
系二元混合酸化物で、コバルトの原子%が
20～80%の組成を有する触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明は水素を炎燃焼に至らしめないで400℃
以下の比較的低温で燃焼させることのできる
酸化物触媒の調製方法に関するものである。

水素は化石燃料に依存することが困難となる
将来において、大量に一般的使用が期待される
燃料である。水素は従来の炎燃焼をさせると、
空気を予混合しない拡散炎のとき非常に多量の
窒素酸化物の発生を伴い、一方予混合炎では窒
素酸化物の発生量は著しく減少するが逆火が非
常に起りやすくなる。このため汚染を伴わない

安全な燃焼が困難なことが多い。この水素の炎
燃焼における問題は水素の着火エネルギーが炭
化水素系ガス燃料と比べて約1桁小さく、燃焼
速度が約1桁大きいという点に帰因している。
この水素の燃えやすさを逆に利用すれば、適当
な触媒を用いることにより炭化水素系ガス燃料
よりはるかに容易に低温で安全な燃焼が可能と
なる。触媒を用いた水素の接触燃焼は高温を必
要としない民生用にその主な用途が考えられ、
空間暖房器や厨房用器具などに応用が期待され
る。

炭化水素系ガス燃料を触媒の作用によつて燃
焼させる場合、高価ではあるが触媒活性が高い
とされている白金、パラジウムなどの触媒を用
いても燃焼の開始は100℃以上の温度でしか
起らず、触媒体の予熱を必要とする。一方、水
素の場合、上記の貴金属触媒を使用するならば、
室温で燃焼が容易に開始できる。しかし、貴金
属触媒の価格及び世界的供給量を考えると、貴
金属触媒を使用する限り接触燃焼法による水素

の燃焼器の普及は困難といわざるを得ない。

そこで本発明者は価格及び供給量の点で制約の少ない遷移金属酸化物の水素の燃焼に対する触媒活性を検討した。

水素を1体積%含む空気混合ガスの燃焼率と触媒温度との関係を検討した結果を50%燃焼率を与える温度($T_{1/2}$)で分類して整理すると次表のようになる。

第1表

(金属酸化物の水素燃焼に対する触媒活性分類)

	$T_{1/2}$	金属酸化物
高活性触媒	100℃以下	PdO, PtO ₂ > RuO ₂ > Ag ₂ O など
活性触媒	100~200℃	Co ₃ O ₄ > NiO > CuO > MnO ₂
低活性触媒	200℃以上	Fe ₂ O ₃ > Cr ₂ O ₃ > V ₂ O ₅ , その他

高活性触媒はすべて高価であるので、安価で比較的活性の高いCo₃O₄, NiO, CuO, MnO₂を互いに混合調製した触媒でこれらの単一酸化物よりさらに活性の高いものが得られれば最も望ましい。そこで本発明者は上記4種の酸化物の中

- 3 -

ルトの含有率20~80原子%の組成範囲で見られる。この二元混合酸化物の調製法として、コバルト及びニッケルの硝酸塩、硫酸塩あるいは塩化物などの水溶性塩の混合水溶液を水酸化アルカリ、アンモニア水あるいは炭酸アルカリなどの中和剤でコバルト及びニッケルを共同沈殿させた混合水酸化物あるいは炭酸塩でコバルトを20~80原子%含むものを充分洗浄後乾燥して、空気存在下で200~500℃の温度で焼成したものを本発明の対象とする。コバルトとニッケルの共同沈殿物の焼成温度によつて得られる触媒の活性は第1図に示すように変化するが、活性の極大が見られる組成範囲はほとんど変わらず、コバルトを20~80原子%含むCo-Ni系二元混合酸化物の触媒活性が同一焼成温度で得られる単一酸化物のそれより優れていることが明らかである。

水素を15体積%含む空気混合ガスを空間速度(ガス流速/触媒体積)10,000 hr⁻¹、触媒粒子100~145メッシュの条件下で接触燃

で最も活性の高いコバルト酸化物と2番目に活性の高いニッケル酸化物との二元系混合触媒の水素燃焼に対する活性についてその組成との関係を検討した。その1例を第1図に示す。150℃における空气中1体積%含まれる水素の燃焼率は0%の原子%が20~80%の組成範囲で、Co₃O₄単一酸化物の燃焼率より高くなつており、この範囲の組成を有するCo-Ni系二元混合酸化物は安価な金属酸化物より成る触媒の中で最も活性の高い触媒である。このような混合による活性の増大効果はどの場合にも見られるものでなく、第2図に示すように活性の高い方の成分の含有率の減少に伴い混合触媒の活性が単調に低下するか、もしくは混合によりいずれの単一酸化物の活性より低くなることが多い。たとえば、Co-Cu系二元混合酸化物ではコバルトの含有率が減少するにつれて150℃における燃焼率が単調に減少する傾向になつている。

以上のようにCo-Ni系二元混合酸化物においては特徴的な混合による活性の増大効果がコバ

- 4 -

焼させると、Co₃O₄単一酸化触媒では燃焼開始に100℃以上の温度が必要で、燃焼が定常的に行われるようになると触媒の温度は170℃に到達し、この時水素の燃焼率は96%前後であつた。一方、本発明によつて調製されたCo-Ni系二元混合酸化物触媒の一つを用いて同一条件下で接触燃焼させた場合80℃ですでに燃焼の開始がみられ、触媒層の温度は燃焼による発熱により急上昇し前記単一酸化触媒の場合とほぼ同じ温度かもしくは少し高い温度に到達し、その時の反応率は99.9%以上であつた。このように本発明による触媒を用いれば、接触燃焼の開始に必要な温度が低くなるので触媒の予熱に必要なエネルギーが節約でき、しかも燃焼維持温度における燃焼率もほぼ100%であるので燃焼効率の向上も実現できる。

実施例1

水素を10体積%含む空気混合ガスを硝酸コバルトと硝酸ニッケルの等モル混合水溶液から共沈させた炭酸塩を数回デカンテーションし、

- 5 -

- 6 -

戸別後乾燥したものを空気流通下300℃で8時間焼成して調製した触媒1gの層に空間速度10,000 hr⁻¹で流通させると、85℃で燃焼が開始されて155℃に到達し、この温度がほぼ定常的に維持され、燃焼率は99.9%以上であつた。上記の条件で空間速度を15,000 hr⁻¹に上げると燃焼開始の温度が85℃より2~8℃高くなり、到達温度として180℃が得られ、燃焼率は99.9%以上であつた。このようにして、完全燃焼ができる範囲で空間速度及び混合ガス中の水素の濃度を変えることにより、要求する温度が自在に得られる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は水素を1体積%含む空気混合ガスの150℃における燃焼率と、Co-Ni系二元混合酸化物の組成との関係を示す。

X …… コバルトの原子%

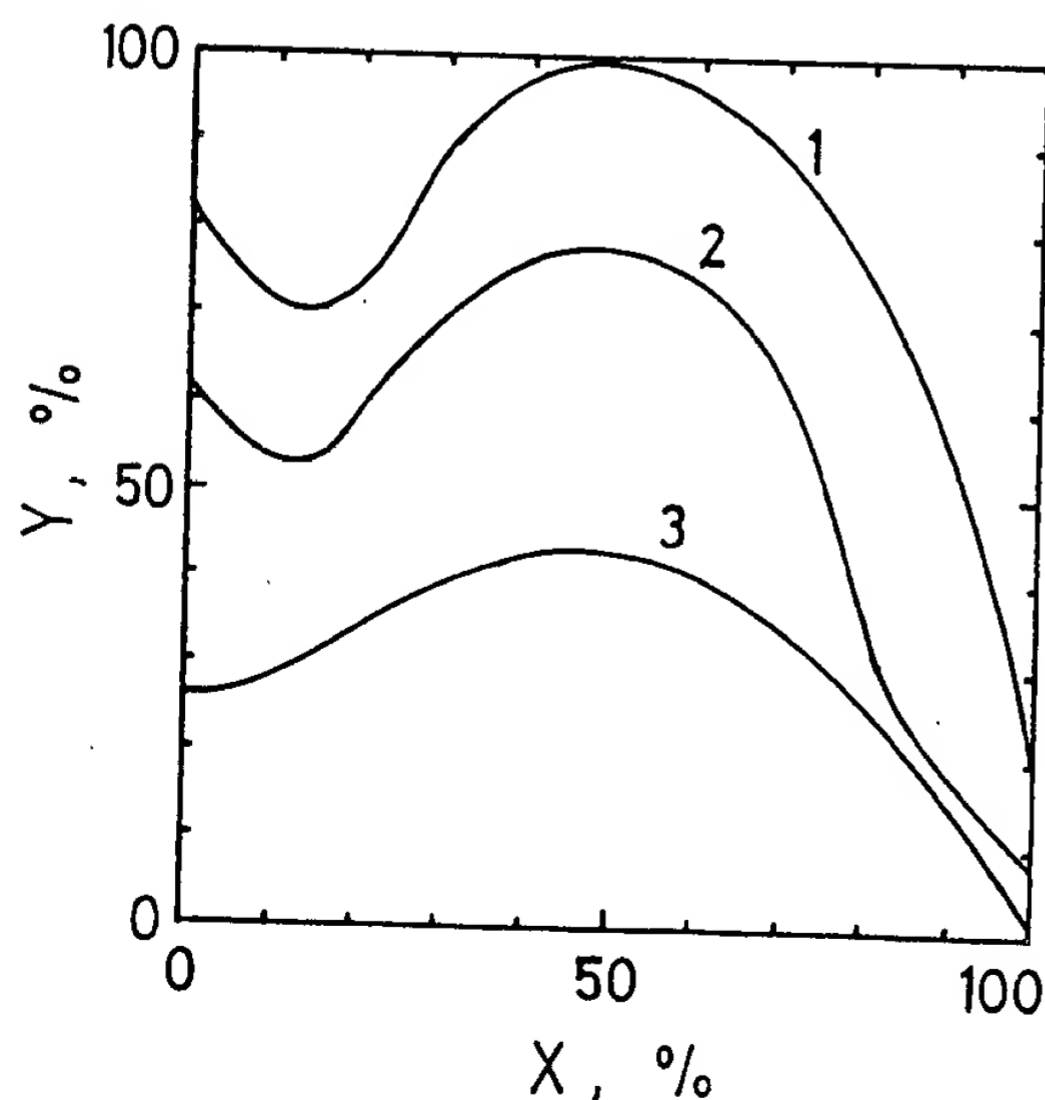
Y …… 150℃における燃焼百分率

曲線1 : 300℃ (焼成温度)

曲線2 : 400℃ ()

- 7 -

第1図



曲線3 : 500℃ (焼成温度)

第2図は各種のコバルト二元混合酸化物の組成と水素1体積%を含む空気混合ガスの150℃における燃焼率を示す。

X …… コバルトの原子%

Y …… 150℃における燃焼百分率

曲線1 : Co-Ou系 (二元混合酸化物)

曲線2 : Co-Or系 ()

曲線3 : Co-V系 ()

曲線4 : Co-Zn系 ()

(以上)

特許出願人 工業技術院長 石坂 誠一

指定代理人 工業技術院大阪工業技術試験所長

内藤 一男

- 8 -

第2図

